

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 septembre 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/074440 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C03C 17/34

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/00702

(22) Date de dépôt international : 5 mars 2003 (05.03.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/02832 6 mars 2002 (06.03.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; "Les Miroirs", 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : ZAGDOUN, Georges [FR/FR]; 32, rue Léon-Maurice-Nordmann, F-92250 La-Garenne-Colombes (FR).

(74) Mandataire : AUPETIT, Muriel; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

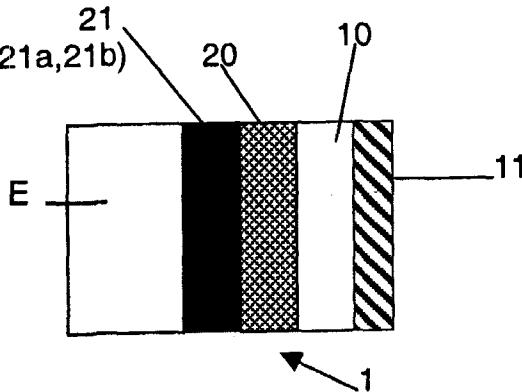
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: TRANSPARENT SUBSTRATE WITH ANTIGLARE COATING HAVING ABRASION-RESISTANT PROPERTIES

(54) Titre : SUBSTRAT TRANSPARENT A REVETEMENT ANTIREFLETS AVEC PROPRIETES DE RESISTANCE A L'ABRASION

WO 03/074440 A2



(57) Abstract: The invention concerns a transparent substrate, in particular made of glass (19), comprising on one side at least a functional element (20) and on the opposite side an antiglare coating (11), characterized in that the substrate comprises a scratchproof and abrasion resistant coating, said coating being formed by the antiglare coating (11) made of a stack of thin films of electric material with alternating high and low refractive indices.

(57) Abrégé : Substrat transparent, notamment verrier (10), comportant sur une face au moins un élément fonctionnel (20) et sur la face opposée un revêtement antireflets (11), caractérisé en ce que le substrat comporte un revêtement anti-rayures et résistant à l'abrasion, ledit revêtement étant constitué par le revêtement antireflets (11) fait d'un empilement de couches minces de matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles.

SUBSTRAT TRANSPARENT A REVETEMENT ANTIREFLETS AVEC PROPRIETES DE RESISTANCE A L'ABRASION

5

10 L'invention concerne les substrats transparents, tout particulièrement verriers, qui sont munis d'un revêtement antireflets avec propriétés de résistance à l'abrasion. Elle concerne également leur utilisation en tant que vitrages ou filtres pour écrans de visualisation, par exemple les écrans plasma.

15 Déposé sur un substrat transparent, un revêtement antireflets a pour fonction d'en diminuer sa réflexion lumineuse, donc d'en augmenter sa transmission lumineuse. Un substrat ainsi revêtu voit donc s'accroître son ratio lumière transmise/lumière réfléchie, ce qui améliore la visibilité des objets placés derrière lui. Lorsqu'on cherche à atteindre un effet antireflets maximal, il est alors préférable de munir les deux faces du substrat de ce type de revêtement.

20 On peut alors l'employer dans de nombreuses applications, par exemple pour protéger un tableau éclairé par une lumière placée derrière l'observateur, ou pour constituer ou faire partie d'une vitrine de magasin, afin de mieux distinguer ce qui se trouve dans la vitrine, même lorsque l'éclairage intérieur est faible par rapport à l'éclairage extérieur.

25 Les performances d'un revêtement antireflets peuvent être mesurées ou évaluées suivant différents critères. Viennent en premier, bien sûr, les critères optiques. On peut considérer qu'un « bon » revêtement antireflets doit pouvoir abaisser la réflexion lumineuse d'un substrat en verre clair standard jusqu'à une valeur donnée, par exemple 2%, voire 1% et moins.

30 Le revêtement par empilement de couches est souvent utilisé pour les vitrages dans le bâtiment et l'automobile. Il s'agit de couches minces interférentielles déposées sur le substrat, en général une alternance de couches à haut et bas indices de réfraction.

On connaît d'après la demande de brevet internationale WO 01/37006 un revêtement antireflets par empilement de couches qui répond au critère d'une

bonne qualité optique et qui présente en outre l'avantage de garder cette qualité dans une plage élargie d'angles d'incidence oblique par rapport à la verticale, pouvant aller de 50 à 70° d'inclinaison. Ce type de revêtement est en particulier apprécié pour les vitrages du type pare-brise, comptoirs de magasin.

5 On connaît comme autre revêtement antireflets, un film plastique antireflets qui est en revanche utilisé pour les écrans de visualisation de tout type, et par exemple les écrans plasma. Un tel film est généralement associé à une fenêtre transparente qui sert de filtre à l'écran de visualisation.

10 Un écran plasma comporte un gaz plasmagène emprisonné entre deux feuilles de verre, et des luminophores disposés sur la face interne de la feuille arrière de l'écran. En fonctionnement de l'écran, les interactions entre les particules du gaz plasmagène et les luminophores engendrent un rayonnement d'ondes électromagnétiques qui sont situées dans le proche infra-rouge entre 800 et 1000 nm et dont la propagation, principalement au travers de la face avant de 15 l'écran, peut être à l'origine de perturbations très gênantes, notamment pour les équipements situés à proximité et commandés par infra-rouge, par exemple au moyen de télécommandes.

20 Par ailleurs, comme tous les appareils électroniques, les écrans plasma possèdent des systèmes d'adressage (drivers) qui peuvent générer un rayonnement parasite vis-à-vis d'autres dispositifs avec lesquels ils ne doivent pas interférer tels que microordinateurs, téléphones portables...

25 Afin d'annihiler, et pour le moins réduire, la propagation de ces rayonnements, une solution consiste à disposer contre la face avant de l'écran une fenêtre à la fois transparente et métallisée pour assurer un blindage électromagnétique. Ainsi, ce blindage peut comprendre une ou plusieurs couches métalliques, notamment argent, et/ou une ou plusieurs grilles métalliques. Ce blindage peut avantageusement être assuré par un empilement d'au moins deux couches métalliques en argent qui sont, soit directement déposées sur le substrat en verre constituant la fenêtre et en regard de l'écran, soit déposées sur un film 30 adhésif collé sur le substrat en regard de l'écran. Généralement, ce film adhésif a une fonction d'antireflets (vis-à-vis du rayonnement lumineux provenant de l'écran) pour améliorer la luminosité de l'écran par réduction de la réflexion lumineuse. Il joue également un rôle de protection anti-corrosion chimique des couches conductrices en argent.

Le substrat de la fenêtre peut être en verre trempé ou en verre non trempé.

Sur la face externe du substrat, c'est-à-dire à l'opposé de l'écran et en regard du spectateur, on prévoit également un film adhésif apte à retenir les morceaux de verre en cas de casse et fragmentation du verre trempé et portant en 5 outre une fonction antireflets pour le confort du spectateur. Le film est disposé en dernier sur le substrat car il ne pourrait pas résister aux divers traitements que peut subir le substrat en vue de dépôts d'éléments fonctionnels, tels que l'empilement des couches métalliques. Or, il peut arriver que malgré toutes les précautions prises, la face devant recevoir ce film soit rayée par les diverses 10 manipulations du substrat lors des étapes de traitement ou même par les traitements eux-mêmes, ce qui est préjudiciable à la qualité de surface et à la solidité du substrat lui-même. Le substrat ne pourra alors pas être utilisé et sera mis au rebut.

En outre, le film étant mis en place sur la face externe de la fenêtre de 15 protection qui est destinée à être associée à un écran de visualisation, les actions répétées de nettoyage de la fenêtre de protection finissent par endommager ce film antireflets, ce qui engendre une perte des propriétés antireflets et un flou incommodant la vision, le film devant alors être remplacé.

Aussi, l'invention a pour but de fournir un substrat, destiné en particulier à 20 des filtres pour écran de visualisation, qui comporte sur une face au moins un élément fonctionnel et sur sa face opposée un revêtement antireflets, en étant assuré que le substrat ne présente pas de défauts du type rayures en sortie de son procédé de fabrication et que le revêtement antireflets soit durable et résistant à l'abrasion.

25 Selon l'invention, le substrat, notamment verrier, comportant sur une face au moins un élément fonctionnel du type éléments métalliques, et sur la face opposée un revêtement antireflets, est caractérisé en ce que le substrat comporte un revêtement anti-rayures et résistant à l'abrasion, ledit revêtement étant constitué par le revêtement antireflets fait d'un empilement de couches minces de 30 matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles.

L'invention est également relative à substrat transparent, notamment verrier, comportant sur au moins une face un revêtement antireflets, caractérisé en ce que le substrat comporte un revêtement anti-rayures d'une résistance d'au moins 3 H et avec une résistance à l'abrasion telle que le flou du substrat pouvant

être engendré reste inférieur à 1,5%, ledit revêtement étant constitué par le revêtement antireflets fait d'un empilement de couches minces de matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles.

5 Selon une caractéristique, le revêtement antireflets par empilement de couches est déposé sur le substrat avant le dépôt de l'élément fonctionnel.

Ainsi, le substrat revêtu en premier de l'empilement de couches antireflets présente effectivement sa fonction antireflets comme désiré, et permet de traiter le substrat pour déposer sur l'une des faces des éléments fonctionnels sans risquer d'abîmer la face opposée car cette dernière est déjà revêtue d'une couche anti-rayures constituée par l'empilement de couches antireflets.

10 Selon une caractéristique, l'empilement est à base de couches de Si_3N_4 ou SnO_2 et de SiO_2 . Il s'est avéré en effet que ce type de combinaison de couches est particulièrement résistant à l'abrasion et pour des surfaces relativement grandes, c'est-à-dire bien au-delà de 10 cm^2 .

15 De préférence, l'empilement comporte :

→ une première couche (c1), à haut indice, d'indice à réfraction n_1 compris entre 1,8 et 2,2 et d'une épaisseur géométrique e_1 comprise entre 5 et 50 nm,

→ une seconde couche (c2), à bas indice, d'indice de réfraction n_2 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_2 comprise entre 5 et 50 nm,

20 → une troisième couche (c3), à haut indice, d'indice de réfraction n_3 compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique e_3 comprise entre 70 et 120 nm,

→ une quatrième couche (c4), à bas indice, d'indice de réfraction n_4 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_4 d'au moins 80 nm.

25 Les inventeurs ont ainsi eu l'idée de manière non-évidente d'utiliser l'empilement à couches antireflets en tant que revêtement antirayures et résistant à l'abrasion pour des substrats de dimensions déjà importantes tels que des vitrages ou filtres d'écran de visualisation qui jusque là utilisaient des films plastiques comme revêtement antireflets et ne présentaient aucune propriétés antirayures.

30 Par conséquent, l'invention a également trait à un vitrage ou filtre, caractérisé en ce qu'il est composé du seul substrat muni sur l'une de ses faces de l'empilement de couche antireflets et sur son autre face de l'élément fonctionnel constitué d'un élément métallique en vue d'un blindage

électromagnétique. L'application est notamment destinée à la fabrication de filtres pour écran de visualisation tel qu'écran plasma.

L'élément métallique consiste par exemple en au moins une couche métallique conductrice, et plutôt en un empilement de couches minces comportant au moins

5 deux couches en argent. Avantageusement, la couche métallique conductrice est à base d'argent et fait partie d'un empilement de couches présentant la séquence suivante, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO/Ag/Ti/Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si}_3\text{N}_4$.

En variante, l'élément fonctionnel peut consister en un réseau de fils métalliques se présentant sous la forme d'une grille, ou encore en une association

10 d'un empilement de couches minces à base d'argent et d'un réseau de fils métalliques se présentant sous la forme d'une grille.

L'élément fonctionnel peut être déposé à même le substrat ou sur un film plastique rendu solidaire du substrat, ou bien encore être feuilletté entre deux films plastiques dont l'un est rendu solidaire du substrat tandis que l'autre est rendu 15 solidaire d'un autre substrat.

Pour des écrans de visualisation, l'élément fonctionnel est de préférence associée à un revêtement antireflets qui peut être soit un empilement de couches antireflets, soit un film antireflets adhésif.

Enfin, on préférera utiliser un substrat en verre non trempé quant à 20 l'application des écrans de visualisation, car le substrat équipé de ou des éléments fonctionnels et de l'empilement de couches antireflets peut ainsi être fabriqué selon de grandes surfaces et facilement découpé aux dimensions de filtres pour écran de visualisation sans risque de casse du substrat tout équipé.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la 25 lecture de la description qui suit en regard des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est un dessin schématique en coupe d'un filtre selon l'invention associé à un écran plasma;
- la figure 2 illustre un graphique comparatif de différents revêtements antireflets;
- la figure 3 montre deux images d'un revêtement respectivement, de type film et de type empilement de couches;
- la figure 4 montre une vue en coupe d'une variante de filtre selon 30 l'invention associé à un écran plasma.

On précise tout d'abord que les proportions relatives aux différentes grandeurs, notamment épaisseurs, des éléments de l'invention ne sont pas respectées sur les dessins afin que la lecture en soit facilitée.

La figure 1 illustre une fenêtre transparente 1 destinée à être assemblée 5 sur la face avant d'un écran plasma E. Cette fenêtre constitue un filtre de protection de blindage électromagnétique et de protection antireflets.

La fenêtre transparente 1 est constituée d'un unique substrat, tel qu'une feuille de verre 10, sur laquelle est déposée d'une part contre la face interne, en regard de l'écran, un premier élément fonctionnel 20 constitué par un empilement 10 de couches métalliques aux propriétés de blindage électromagnétique et un second élément fonctionnel 21 constitué par un revêtement interne antireflets recouvrant l'empilement de couches 20, et d'autre part contre la face externe, à l'opposé de l'écran et en regard d'un éventuel spectateur, un empilement de couches antireflets 11 qui constitue non seulement un revêtement antireflets mais 15 aussi un revêtement anti-rayures et résistant à l'abrasion.

Le substrat 10 est en verre silico-sodo-calcique clair du type Planilux de 3 à 6 mm d'épaisseur, par exemple de 4 mm. Ce produit est commercialisé par la société SAINT-GOBAIN GLASS.

L'empilement de couches métalliques 20 est constitué à titre d'exemple par 20 au moins deux couches fonctionnelles conductrices électriquement, du type Ag. Ces couches métalliques sont insérées dans un empilement de couches minces de protection, dont une séquence préférentielle est la suivante :

Verre/Si₃N₄/ZnO/Ag/Ti/Si₃N₄/ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si₃N₄.

La couche de Ti constitue une couche de protection métallique de l'argent 25 évitant notamment l'oxydation de l'argent.

Une couche de TiO₂ peut être intercalée entre les couches de Si₃N₄ et ZnO proches du verre de manière à "laver" la couleur en réflexion du substrat.

Toutes les couches de l'empilement sont déposées par une technique connue de pulvérisation cathodique sur la face interne du substrat destinée à être 30 en regard de l'écran. Les couches sont en tout cas directement déposées sur le substrat en verre et non sur un film plastique comme il est parfois réalisé dans l'art antérieur car comme nous le verrons par les résultats de l'exemple 3 plus loin, un film support de ces couches métalliques engendre plus de flou.

La première couche métallique en Ag disposée la plus proche du substrat présente une épaisseur e_1 sensiblement équivalente à l'épaisseur e_2 de la seconde couche métallique en Ag, de façon que le rapport des épaisseurs $\frac{e_1}{e_2}$ soit compris entre 0,8 et 1,1 et de préférence entre 0,9 et 1. Ainsi, la transmission lumineuse est très convenable, supérieure à 67%. L'épaisseur totale e_1+e_2 des couches métalliques est comprise entre 27 et 30 nm. Pour obtenir une bonne réflexion du rayonnement infra-rouge vers l'écran, c'est-à-dire que le rayonnement traverse le moins possible le substrat, on choisira de préférence une épaisseur totale des couches métalliques entre 28 et 29,5 nm, la transmission du rayonnement n'atteignant ainsi pas plus de 13% pour une longueur d'onde de 800 nm.

Le tableau ci-après donne un exemple des valeurs en épaisseur des différentes couches minces de l'empilement, avec des épaisseurs e_1 et e_2 égales à 14 nm :

Verre	Epaisseur (nm)
Si ₃ N ₄	20
TiO ₂	5
ZnO	10
Ag	14
Ti	1,5
Si ₃ N ₄	73
ZnO	10
Ag	14
Ti	1,5
ZnO	10
Si ₃ N ₄	22,5

15

Bien entendu, d'autres variantes d'éléments métalliques pour un blindage électromagnétique sont envisageables, telles que des grilles métalliques ou une association grilles et couches. On peut ainsi se référer à la demande de brevet internationale WO 01/81262. En outre, l'élément fonctionnel 20 de blindage électromagnétique est déposé directement sur le verre mais peut en variante

être déposé sur un film plastique adhésif rendu solidaire de la face interne de la fenêtre, ou encore être feuilletté entre deux intercalaires en plastique 1 rendus solidaire par adhésion de deux substrats tels que le substrat 10 et un substrat en verre 10a en regard de l'écran, le substrat 10 étant pourvu du revêtement 5 interne 21 (figure 4).

Le revêtement interne 21 antireflets recouvrant l'empilement de couches 20 peut selon un premier mode de réalisation être un film plastique antireflets usuel 21a ou un empilement de couches 21b de type l'empilement 11.

10 L'empilement de couches 21b du type 11 permet par rapport au film, qui peut être fragile, de protéger très convenablement de la corrosion les couches d'argent de l'empilement 20 en raison du recouvrement par de la silice et du nitrate de silicium.

15 Par contre l'avantage d'un film pour l'élément fonctionnel 21, hormis qu'en cas de casse de la fenêtre tous les éclats de verre sont maintenus par celui-ci, est que l'on peut agir sur le contraste de l'écran. Différents types de films qui sont fonction de leur transmission lumineuse existent. Ainsi, on pourra prendre un film de 80 % de transmission lumineuse commercialisé par la société CALSAK ou encore de transmission plus basse pour améliorer le contraste de l'écran tel qu'un film de 70% de transmission lumineuse commercialisé par la société 20 SOUTHWALL (produit référencé ARA2-70).

Enfin, l'empilement de couches antireflets 11 selon l'invention est un empilement d'au moins deux couches à base de Si_3N_4 ou SnO_2 et de SiO_2 qui conviennent particulièrement pour leur propriété de dureté. Ces couches ont toutes été déposées de façon conventionnelle par pulvérisation cathodique 25 assistée par champ magnétique et réactive, en atmosphère oxydante à partir de cible de Si ou de métal pour faire des couches en SiO_2 ou en oxyde métallique, à partir de cible de Si ou de métal en atmosphère nitrurante pour faire des nitrides, et dans une atmosphère mixte oxydante/nitrurante pour faire les oxynitrides. Les cibles en Si peuvent contenir un autre métal en faible quantité, 30 notamment Zr, Al, notamment afin de les rendre plus conductrices.

Un empilement antireflets préféré est le suivant :

Verre/ SnO_2 (ou Si_3N_4)/ SiO_2 / SnO_2 (ou Si_3N_4)/ SiO_2

Le tableau ci-dessous résume l'indice n_i et l'épaisseur géométrique e_i en nanomètres de chacune des couches, la couche c1 étant celle contre le verre:

	COUCHE (c1)	COUCHE (c2)	COUCHE (c3)	COUCHE (c4)
n_i	2,0	1,46	2,0	1,46
e_i	15 nm	30 nm	70 nm	90 nm

Cet exemple a pour but de minimiser au maximum la valeur de la réflexion lumineuse R_L du verre (du côté spectateur) à incidence 60°.

5 Le tableau ci-après résume des résultats en réflexion lumineuse du côté du spectateur et en flou optique du produit écran-filtre selon l'exemple de l'invention (exemple 1) et selon deux exemples de configuration comparatifs (exemples 2 et 3). Pour les exemples comparatifs, les filtres présentent tous deux en tant qu'élément fonctionnel 21 et revêtement antireflets 11 des films antireflets de part 10 et d'autre du substrat, mais l'empilement 20 de couches en Ag est pour l'un déposé directement sur le verre (exemple 2), et pour l'autre sur un film plastique (exemple 3).

Exemple 1 : film antireflets adhésif 21a / empilement de couches Ag / Verre / empilement de couches 11;

15 Exemple 2 : film antireflets adhésif / empilement de couches Ag / Verre / film antireflets adhésif;

Exemple 3 : film antireflets adhésif / empilement de couches Ag sur film plastique / Verre / film antireflets adhésif.

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
Réflexion lumineuse côté spectateur (%)	3,3	5,3	2,7
Flou optique côté spectateur	0,3	0,6	1,3

20

L'exemple 1 de l'invention est bien celui à retenir car le revêtement antireflets 11 par empilement de couches a l'avantage de diminuer la réflexion lumineuse sur la face externe de la fenêtre, du côté spectateur, tout en réalisant un produit moins flou en sortie de fabrication. La diminution du flou (lumière diffuse) améliore la qualité de l'image et la qualité de vision du spectateur, le 25 couleurs sont notamment plus vives.

Selon l'invention, l'empilement de couches antireflets constitue également un revêtement antirayures et résistant à l'abrasion. Ci-après un tableau comparatif et, en regard de la figure 2, un graphique comparatif, de l'exemple de l'invention (exemple 1) avec l'exemple 2 quant au test de durabilité, ou encore test de vieillissement accéléré, et respectivement au test à l'abrasion.

Pour le test de durabilité, il s'agit de mesurer la variation de transmission lumineuse T_L et de flou après un séjour pour la fenêtre de 500 heures en chaleur sèche, et de 120 heures en chaleur humide.

	500 h à 80 °C		90 % HR - 60 °C -120 h	
	ΔT_L (%)	Δ Flou (%)	ΔT_L (%)	Δ Flou (%)
Exemple 1	< 0.2	< 0.2	< 0.3	< 0.2
Exemple 2	< 0.5	< 0.4	< 1	< 0.2

10

Les deux produits ont un comportement identique au test de vieillissement accéléré.

Pour le test à l'abrasion, on mesure la variation de flou après abrasion de manière bien connue par des meules du type Taber Abraser® CS 10 F chargées à 15 250 grammes sur une fenêtre d'exemple 1 et sur une fenêtre d'exemple 2.

Le graphique en figure 2 montre que la fenêtre de l'invention à un comportement à l'abrasion suivant le test taber bien meilleur que la fenêtre de l'état de la technique. Au bout de 500 tours, le revêtement avec empilement de couches n'est pratiquement pas rayé alors que le revêtement par le film plastique 20 est complètement arraché ce qui provoque une perte complète des propriétés antireflets et engendre un flou important. Les microphotographies de la figure 3 avec un grossissement de 80 fois montrent l'aspect des deux produits après test; la fenêtre avec empilement de couches est bien plus nette.

En outre, les mesures faites concernant la résistance à la rayure montre 25 que la résistance avec empilement de couches est bien supérieure à celle avec film. Elle n'est que de 2 à 3 H pour le film alors qu'elle est de plus de 3H pour l'empilement de couches. On rappelle que H est la classification utilisée dans le domaine des revêtements de surface et des substrats organiques; il s'agit d'un test de rayure par une mine de crayon de dureté 2 ou 3H.

La fenêtre associée à un écran plasma a été prise à titre d'exemple mais l'invention s'applique bien entendu à tout type de substrat qui doit éventuellement présenter sur une face au moins un élément fonctionnel et sur sa face opposée un revêtement anti-rayures et résistant à l'abrasion et qui de manière optionnelle 5 présente l'avantage de constituer un antireflets.

REVENDICATIONS

1. Substrat transparent, notamment verrier (10), comportant sur une face au moins un élément fonctionnel (20) et sur la face opposée un revêtement antireflets (11) fait d'un empilement de couches minces de matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, caractérisé en ce que le revêtement antireflets est utilisé en tant que revêtement antirayures et résistant à l'abrasion .
2. Substrat transparent selon la revendication 1, caractérisé en ce que le revêtement anti-rayures et résistant à l'abrasion constitué par le revêtement antireflets (11) présente une résistance d'au moins 3 H et avec une résistance à l'abrasion telle que le flou du substrat pouvant être engendré reste inférieur à 1,5%.
3. Substrat selon la revendication 1, caractérisé en ce que le revêtement antireflets par empilement de couches est déposé sur le substrat avant le dépôt de l'élément fonctionnel.
4. Substrat selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'empilement de couches est à base de Si_3N_4 ou SnO_2 , et de SiO_2 .
5. Substrat selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'empilement comporte successivement :
 - ↪ une première couche (c1), à haut indice, d'indice à réfraction n_1 compris entre 1,8 et 2,2 et d'une épaisseur géométrique e_1 comprise entre 5 et 50 nm,
 - ↪ une seconde couche (c2), à bas indice, d'indice de réfraction n_2 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_2 comprise entre 5 et 50 nm,
 - ↪ une troisième couche (c3), à haut indice, d'indice de réfraction n_3 compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique e_3 comprise entre 70 et 120 nm,
 - ↪ une quatrième couche (c4), à bas indice, d'indice de réfraction n_4 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_4 d'au moins 80 nm.
6. Substrat selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'empilement est le suivant : $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$.
7. Substrat selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément fonctionnel (20) est un élément métallique de blindage électromagnétique.
8. Substrat selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'élément fonctionnel (20) consiste en au moins une couche métallique conductrice.

9. Substrat selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'élément fonctionnel (20) consiste en un empilement de couches minces comportant au moins deux couches en argent.

10. Substrat selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'empilement 5 de couches présente la séquence suivante:

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO/Ag/Ti/Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si}_3\text{N}_4$.

11. Substrat selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'élément fonctionnel (20) consiste en un réseau de fils métalliques se présentant sous la forme d'une grille.

10 12. Substrat selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'élément fonctionnel (20) consiste en l'association d'un empilement de couches minces à base d'argent et d'un réseau de fils métalliques se présentant sous la forme d'une grille.

15 13. Substrat selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'élément fonctionnel (20) est déposé à même le substrat (10).

14. Substrat selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'élément fonctionnel (20) est déposé sur un film plastique rendu solidaire du substrat (10).

20 15. Substrat selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'élément fonctionnel (20) est feuilleté entre deux films plastiques dont l'un est rendu solidaire du substrat (10) tandis que l'autre est rendu solidaire d'un autre substrat (10a).

16. Substrat selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'élément fonctionnel (20) est associé à un second élément fonctionnel (21) fait d'un revêtement antireflets.

25 17. Substrat selon la revendication 16, caractérisé en ce que le second élément fonctionnel (21) est un empilement de couches antireflets (21b).

18. Substrat selon la revendication 16, caractérisé en ce que le second élément fonctionnel (21) est un film antireflets adhésif (21a).

30 19. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat est en verre non trempé.

20. Application du substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes à la fabrication de vitrage ou de filtre pour écran de visualisation.

21. Application selon la revendication 20 pour écran plasma.

1/2

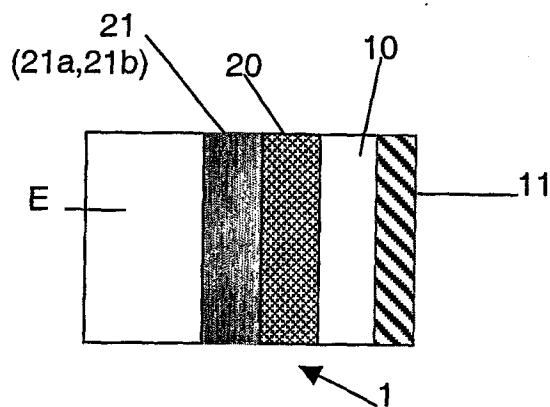


FIG. 1

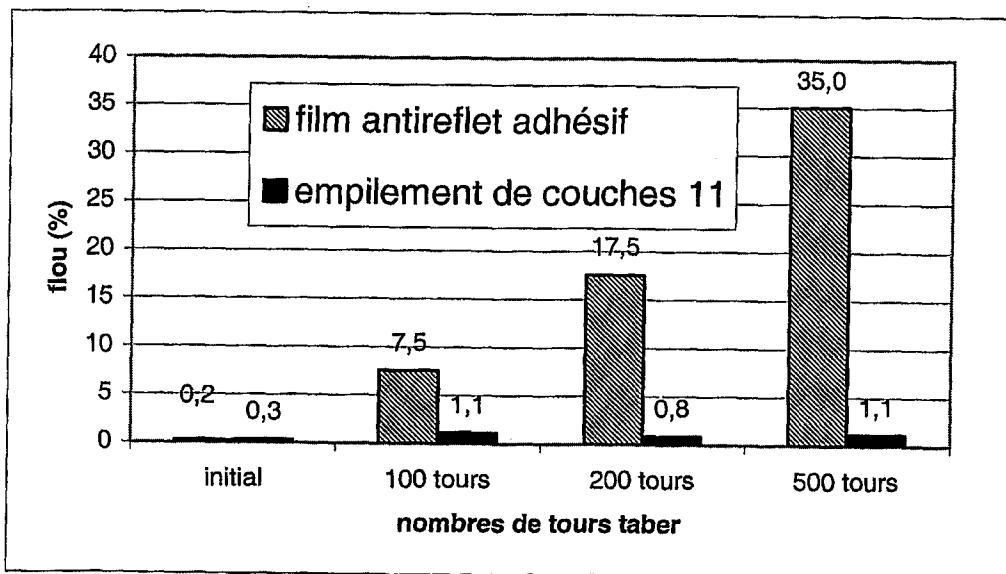
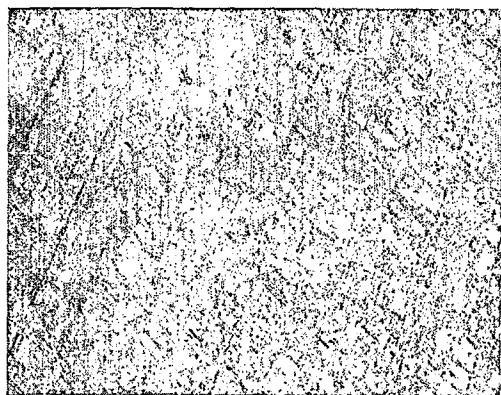


FIG.2

2/2



Film antireflets adhésif



Empilement de couches 11

FIG.3

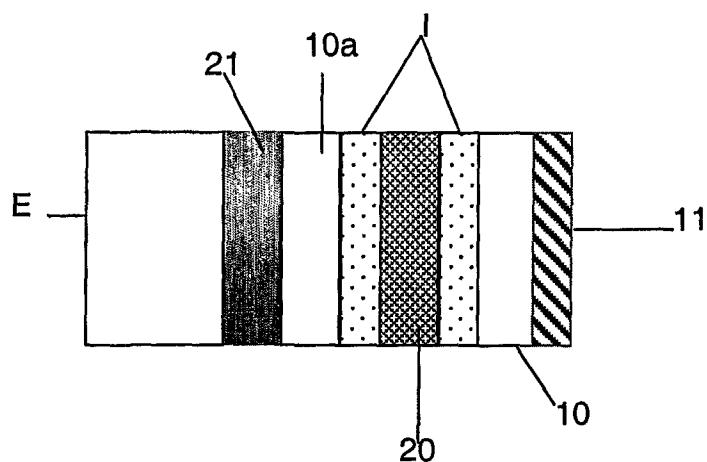


FIG.4

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 septembre 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2003/074440 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C03C 17/34, 17/36

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/000702

(22) Date de dépôt international : 5 mars 2003 (05.03.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/02832 6 mars 2002 (06.03.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; "Les Miroirs", 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : ZAGDOUN, Georges [FR/FR]; 32, rue Léon-Maurice-Nordmann, F-92250 La-Garenne-Colombes (FR).

(74) Mandataire : AUPETIT, Muriel; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

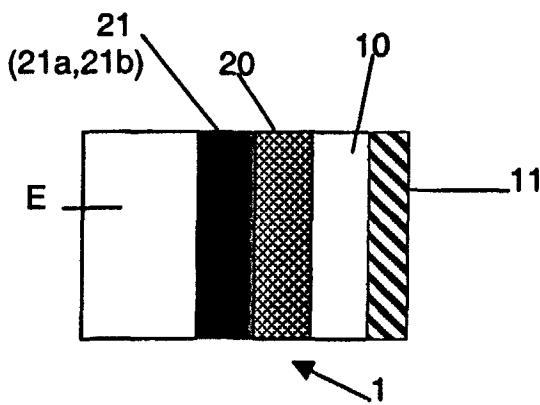
— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 25 mars 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: TRANSPARENT SUBSTRATE WITH ANTIGLARE COATING HAVING ABRASION-RESISTANT PROPERTIES

(54) Titre : SUBSTRAT TRANSPARENT A REVETEMENT ANTIREFLETS AYANT PROPRIETES DE RESISTANCE A L'ABRASION



(57) Abstract: The invention concerns a transparent substrate, in particular made of glass (19), comprising on one side at least a functional element (20) and on the opposite side an antiglare coating (11), characterized in that the substrate comprises a scratchproof and abrasion resistant coating, said coating being formed by the antiglare coating (11) made of a stack of thin films of electric material with alternating high and low refractive indices.

(57) Abrégé : Substrat transparent, notamment verrier (10), comportant sur une face au moins un élément fonctionnel (20) et sur la face opposée un revêtement antireflets (11), fait d'un empilement de couches minces de matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, caractérisé en ce que le revêtement anti-rayures et résistant revêtement antireflets est utilisé en tant que à l'abréation.

WO 2003/074440 A3

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C03C17/34 C03C17/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 37006 A (STAHL SCHMIDT OLAF ; BILLERT ULRICH (DE); HUHN NORBERT (DE); SAINT G) 25 May 2001 (2001-05-25) cited in the application abstract page 3, line 21 -page 4, line 2 page 5, line 24 - line 27 page 8, line 8 - line 10 page 9, line 20 -page 10, line 10 page 10, line 28 -page 11, line 2 page 14, line 27 -page 15, line 2 examples 11,12 page 21, line 9 - line 13 ---	1,2,4-9, 13,19-21
Y	page 3, line 21 -page 4, line 2 page 5, line 24 - line 27 page 8, line 8 - line 10 page 9, line 20 -page 10, line 10 page 10, line 28 -page 11, line 2 page 14, line 27 -page 15, line 2 examples 11,12 page 21, line 9 - line 13 ---	10-18

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 September 2003

Date of mailing of the international search report

02/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Picard, S

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>WO 01 81262 A (RONDEAU VERONIQUE ; SAINT GOBAIN GLASS FRANCE (FR); ROGIER BENOIT () 1 November 2001 (2001-11-01) cited in the application abstract page 4, line 20 - line 22 page 5, line 1 - line 6 page 6, line 18 - line 20 page 9, line 13 - line 17 page 12, line 20 -page 13, line 2</p> <p>-----</p>	10-18
X	<p>US 5 780 161 A (HSU SUNG-MU) 14 July 1998 (1998-07-14) abstract column 4, line 25 - line 30 column 5, line 26 - line 32 column 6, line 37 - line 52 figures 3,4</p> <p>-----</p>	1,4,19

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0137006	A	25-05-2001	FR 2800998 A1	18-05-2001
			CZ 20021348 A3	17-07-2002
			EP 1206715 A1	22-05-2002
			WO 0137006 A1	25-05-2001
WO 0181262	A	01-11-2001	FR 2821349 A1	30-08-2002
			AU 5048101 A	07-11-2001
			CA 2407032 A1	01-11-2001
			EP 1278707 A1	29-01-2003
			WO 0181262 A1	01-11-2001
			US 2003099842 A1	29-05-2003
US 5780161	A	14-07-1998	US 6027815 A	22-02-2000

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C03C17/34 C03C17/36

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 01 37006 A (STAHL SCHMIDT OLAF ; BILLERT ULRICH (DE); HUHN NORBERT (DE); SAINT G) 25 mai 2001 (2001-05-25) cité dans la demande abrégé page 3, ligne 21 -page 4, ligne 2 page 5, ligne 24 - ligne 27 page 8, ligne 8 - ligne 10 page 9, ligne 20 -page 10, ligne 10 page 10, ligne 28 -page 11, ligne 2 page 14, ligne 27 -page 15, ligne 2 exemples 11,12 page 21, ligne 9 - ligne 13 ---	1,2,4-9, 13,19-21
Y	page 3, ligne 21 -page 4, ligne 2 page 5, ligne 24 - ligne 27 page 8, ligne 8 - ligne 10 page 9, ligne 20 -page 10, ligne 10 page 10, ligne 28 -page 11, ligne 2 page 14, ligne 27 -page 15, ligne 2 exemples 11,12 page 21, ligne 9 - ligne 13 ---	10-18

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 septembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/10/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Picard, S

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 01 81262 A (RONDEAU VERONIQUE ; SAINT GOBAIN GLASS FRANCE (FR); ROGIER BENOIT () 1 novembre 2001 (2001-11-01) cité dans la demande abrégé page 4, ligne 20 - ligne 22 page 5, ligne 1 - ligne 6 page 6, ligne 18 - ligne 20 page 9, ligne 13 - ligne 17 page 12, ligne 20 -page 13, ligne 2 -----	10-18
X	US 5 780 161 A (HSU SUNG-MU) 14 juillet 1998 (1998-07-14) abrégé colonne 4, ligne 25 - ligne 30 colonne 5, ligne 26 - ligne 32 colonne 6, ligne 37 - ligne 52 figures 3,4 -----	1,4,19

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
WO 0137006	A 25-05-2001	FR CZ EP WO	2800998 A1 20021348 A3 1206715 A1 0137006 A1		18-05-2001 17-07-2002 22-05-2002 25-05-2001
WO 0181262	A 01-11-2001	FR AU CA EP WO US	2821349 A1 5048101 A 2407032 A1 1278707 A1 0181262 A1 2003099842 A1		30-08-2002 07-11-2001 01-11-2001 29-01-2003 01-11-2001 29-05-2003
US 5780161	A 14-07-1998	US	6027815 A		22-02-2000